

Semaine 21 : du 2 au 6 mars

Au programme

Chapitre T1 : Introduction à la thermodynamique

Applications de cours et exercices.

- ▶ Ordres de grandeurs moléculaires : distance intermoléculaire, taille d'une molécule, libre parcours moyen ;
- ▶ Échelles micro, méso, macro ; micro-état et macro-état ;
- ▶ Grandeurs d'état thermodynamique, extensivité et intensivité, distinction entre variables et fonctions d'état ;
- ▶ Grandeurs d'état thermoélastiques et équation d'état ;
- ▶ Diagramme d'Amagat et équation d'état d'un gaz parfait (écritures extensive, massique et molaire), modèle valable à basse pression et loin de la liquéfaction ;
- ▶ Modélisation microscopique d'un gaz parfait ;
- ▶ Vitesse quadratique moyenne, température cinétique, interprétation intuitive de la pression cinétique ;
- ▶ Énergie interne et capacité thermique isochore d'un GP ; exemples d'un gaz parfait monoatomique et diatomique, théorème d'équipartition de l'énergie (admis) ;
- ▶ Diagramme de Clapeyron uniquement dans les domaines monophasés et équation d'état d'un liquide indilatable et incompressible ;
- ▶ Énergie interne et capacité thermique d'une phase condensée idéale (admis) ;
- ▶ Notion d'équilibre thermodynamique interne et entre systèmes, état d'équilibre $\neq$ état stationnaire ;
- ▶ Équilibre physico-chimique, équilibre thermique et conséquence sur la température, équilibre mécanique et conséquence sur la pression.
- ✗ **Rien** n'a été fait sur les changements d'état, simplement une utilisation détournée du diagramme de Clapeyron dans les domaines monophasés pour justifier le modèle du liquide indilatable et incompressible ;
- ✗ L'énergie interne a été définie de manière microscopique, mais le premier principe n'a pas du tout été abordé ;
- ✗ Aucun calcul n'a été mené autour de la pression cinétique (p.ex. modèle à six vitesses) ;
- ✗ Le théorème d'équipartition de l'énergie a été « constaté » sur l'exemple du GP monoatomique, généralisé (sans démonstration !), et utilisé pour discuter l'énergie interne du gaz parfait diatomique, mais il est hors-programme en MPSI, donc non-exigible des étudiants.

Chapitre C6 : Oxydoréduction

Applications de cours et exercices.

- ▶ Nombre d'oxydation, définition par le schéma de Lewis, règles de calcul systématiques et exceptions ;
- ▶ Couple oxydant/réducteur à partir des NO, exemples importants (métaux, couples de l'eau, etc.) ;
- ▶ Réaction d'oxydoréduction, écriture en milieu acide ou basique, dismutation et médiamutation ;
- ▶ Structure d'une pile électrochimique, nécessité de séparer les demi-piles ; réactions aux électrodes, anode et cathode ; déplacement des porteurs de charge et sens du courant ;
- ▶ Potentiel d'oxydoréduction, nécessité d'électrodes de référence ; loi de Nernst ; fém d'une pile ;
- ▶ Diagrammes de prédominance et d'existence, nécessité éventuelle de définir une convention de tracé (= convention de frontière) ;
- ▶ Force des oxydants et des réducteurs, compatibilité entre espèces, échelle des potentiels standard ;
- ▶ Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels standard (résultat plutôt à connaître et surtout à savoir démontrer) ;

- Fin de vie d'une pile, capacité ;
- Titration redox suivie par potentiométrie (fait en TD).
- ✖ Les NO n'ont pas beaucoup été travaillés pour le moment, et le seront avec les diagrammes E-pH.
- ✖ Rien n'est à connaître sur les électrodes de référence, seulement qu'elles sont nécessaires.
- ✖ On ne cherchera aucune technicité ni aucune subtilité autour des conventions de frontière des diagrammes de stabilité. La convention de frontière doit impérativement être donnée de manière explicite.

Applications de cours

Ces applications de cours sont des « briques élémentaires » des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

Le travail demandé consiste à se les approprier, afin d'être capable de les réinvestir dans un sujet d'écrit ou d'oral. Je n'attends pas des étudiants un apprentissage par cœur, mais j'attends qu'ils les aient travaillées suffisamment pour les mener à bien en autonomie, c'est-à-dire savoir refaire seul les raisonnements, sans aide de l'interrogateur.

T1.1 - Établir l'expression du volume molaire et du volume massique d'un gaz parfait. Estimer numériquement le volume molaire à température et pression ambiante (ordre de grandeur à calculer de tête).

T1.2 - Donner le lien entre énergie cinétique de translation des molécules et température d'un gaz. En déduire l'expression de la vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait à température T et l'estimer numériquement pour le diazote de l'air (ordre de grandeur à calculer de tête).

T1.3 - Établir l'expression de l'énergie interne et de la capacité thermique isochore d'un gaz parfait monoatomique.

La démonstration peut s'appuyer ou bien sur la définition de la température cinétique, ou bien sur le théorème d'équipartition de l'énergie (admis).

T1.4 - Une enceinte cylindrique diatherme de section S est fermée hermétiquement par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement, situé à une hauteur H du fond de l'enceinte. L'ensemble se trouve dans l'air à température T_0 et pression P_0 . Déterminer la température, la pression et la quantité de matière de gaz présent dans l'enceinte.

C6.1 - En milieu basique, l'ion permanganate oxyde le fer métallique en formant du dioxyde de manganèse MnO_2 et de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- (a) Calculer les nombres d'oxydation du manganèse et du fer dans les espèces impliquées pour identifier les réducteurs et les oxydants.
- (b) Écrire l'équation de la réaction et identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

C6.2 - La pile Daniell utilise les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

- (a) En utilisant par exemple l'échelle des potentiels standard, identifier la réaction de fonctionnement de la pile. On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$.
- (b) Schématiser la pile. Expliquer l'intérêt d'utiliser deux demi-piles, et le rôle du pont salin.
- (c) Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans la pile.

C6.3 - Construire le diagramme de stabilité pour les espèces Fe , Fe^{2+} et Fe^{3+} pour une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

Donnée : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

C6.4 - Établir en fonction des potentiels standard l'expression de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- en milieu acide.

À quoi s'attendre pour les programmes suivants ?

- Chapitre T2 : Premier principe de la thermodynamique.
- Chapitre M7 : Mouvement conservatif unidimensionnel.